

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-115302

(43)公開日 平成11年(1999) 4月27日

| | | | |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|---|
| (51)Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | F I | |
| B 4 1 M 5/00 | . | B 4 1 M 5/00 | A |
| | | | E |
| B 4 1 J 2/01 | | C 0 9 D 11/00 | |
| C 0 9 D 11/00 | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) | | | |
| (21)出願番号 | 特願平9-284132 | (71)出願人 | 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号 |
| (22)出願日 | 平成 9 年 (1997) 10 月 16 日 | (72)発明者 | 百瀬 雅之 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ ーエプソン株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 鈴木 喜三郎 (外 2 名) |

(54)【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 混色ブリードを防止する為のインクに多くの種類の着色剤を使用することが可能になり、単色の印字品質と混色ブリードの品質を両立して向上したインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 本発明のインクジェット記録方法は、アルギン酸等の多糖類、染料あるいは顔料、グリセリン等の保湿剤、水からなる第一のインクと低級アルコール等の浸透性有機溶剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の1価カチオンを含む水溶性樹脂、染料あるいは顔料、保湿剤、水からなる第二のインクのインクセットを用いてなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数色のインク液滴を記録媒体に付着して画像を形成するインクジェット記録方法において、カルボキシル基を有する水溶性多糖類、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第一のインクと、水溶性の浸透性有機溶剤、1価カチオンを含む水溶性樹脂、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第二のインクを少なくとも含むインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 前記水溶性多糖類が、アルギン酸類あるいはベクチン類から選ばれることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】 前記着色剤がアルカリ可溶性の水溶性染料から選ばれることを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記着色剤がアルカリ性で分散した顔料から選ばれることを特徴とする請求項1～2いずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記保湿剤が、蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および、または尿素誘導体、糖類から選ばれることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記浸透性有機溶剤が、低級モノおよびポリオール類、モノおよびポリグリコールエーテル類のいずれから選ばれる化合物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 前記第二のインクに、更にノニオン性界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】 前記第一のインクに、さらに浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方法に関するものであり、さらに複数色のインク液滴を記録媒体に付着して画像を形成するインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、静電吸引方式、空気圧送方式、加熱発泡時の圧力を利用した方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式などのインクを吐出する方法によりインク小滴を発生させ、さらにこのインク小滴を記録紙に付着して画像形成を行なっている。この記録方式は、静かな動作、低コスト、印字品質、カラー対応性等の特徴により、近年急速に普及している。

【0003】普及に伴って、黒インク単色の印字品質や黒インクとカラーインク間の混色ブリードは、更なる品

質向上が求められている。

【0004】単色の印字品質を向上する方法として紙の多価カチオンによりゲル化するアルギン酸塩を添加する手法が特開平6-184477号公報、ベクチン酸やベクチンをインクに添加する手法が特開平1-203483号公報等に提案されている。また、これらのゲル化成分を添加したインクの混色ブリードを低減する方法が、特開平8-209049号公報に提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平8-209049号公報に記載されている方法は、ゲル形成種として0.1～1wt%のアルギン酸ナトリウムを含む組成物とゲル化開始剤として0.1～10wt%のカルシウムカチオンを含む組成物を組み合わせている。これらの2種の組成物が接すると、界面でゲル化反応が生じて組成物同士の混合が抑えられて、混色ブリードが低減する。

【0006】ゲル化開始剤を含む組成物は、カルシウムカチオン等の多価カチオンと共にC. I. Acid Red 18、C. I. Acid Yellow 23等のアニオン性解離基を有する染料を溶解して含んでいる。しかしながら、アニオン性解離基を有する染料は、多価カチオンと共存すると多くの場合は不溶性塩を形成して水に不溶になる。これらの不溶性塩は、例えばC. I. Pigment Red 57のようにカルシウムレーキの水不溶性顔料として利用されている。

【0007】このように、ゲル化開始剤を含む組成物に用いることができる染料は多価カチオンと共存しても不溶化しないことが求められ、材料の選択範囲が極めて狭いという問題点がある。

【0008】従って本発明はこれらの課題を解決するため、混色ブリードを防止する為のインクに多くの種類の着色剤を使用することを可能にするものであり、更に単色の印字品質と混色ブリードの品質を両立して向上したインクジェット記録方法と提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録方法は、複数色のインク液滴を記録媒体に付着して画像を形成するインクジェット記録方法において、カルボキシル基を有する水溶性多糖類、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第一のインクと、水溶性の浸透性有機溶剤、1価カチオンを含む水溶性樹脂、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第二のインクを少なくとも含むインクセットを用いることを特徴とする。

【0010】本発明のインクジェット記録方法は、前記水溶性多糖類が、アルギン酸類あるいはベクチン類から選ばれることを特徴とする。

【0011】本発明のインクジェット記録方法は、前記

着色剤がアルカリ可溶性の水溶性染料から選ばれることを特徴とする。

【0012】本発明のインクジェット記録方法は、前記着色剤がアルカリ性で分散した顔料から選ばれることを特徴とする。

【0013】本発明のインクジェット記録方法は、前記保湿剤が、蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および、または尿素誘導体、糖類から選ばれることを特徴とする。

【0014】本発明のインクジェット記録方法は、低級モノおよびポリオール類、モノおよびポリグリコールエーテル類のいずれから選ばれる化合物を含むことを特徴とする。

【0015】本発明のインクジェット記録方法は、前記第二のインクに、更にノニオン性界面活性剤を添加することを特徴とする。

【0016】本発明のインクジェット記録方法は、前記第一のインクに、さらに浸透促進剤を含むことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録方法は、複数色のインク液滴を記録媒体に付着して画像を形成するインクジェット記録方法において、カルボキシル基を有する水溶性多糖類、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第一のインクと、水溶性の浸透性有機溶剤、1価カチオンを含む水溶性樹脂、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第二のインクを少なくとも含むインクセットを用いることを特徴としている。

【0018】従来、カルボキシル基を有する水溶性多糖類、例えばアルギン酸塩やペクチン類を含む第一のインクに対しては、混合により急激にゲル化する多価カチオンを第二のインクに添加してインク同士の混合を抑え、混色ブリードを低減していた。しかし、第二のインクに1価カチオンを添加しても、混色ブリードを抑える事はまったく出来なかった。これは、1価カチオンは水溶性多糖類と水溶性の塩を作り、不溶化しないことによって

【0019】これに対して本発明は、カルボキシル基を有する水溶性多糖類を添加した第一のインクに対して、第二のインクに1価カチオンと共に水溶性の浸透性有機溶剤を同時に添加する事により、インク同士の混合を抑えることが可能となったものである。

【0020】本発明に用いるカルボキシル基を有する水溶性多糖類は、分子中にカルボキシル基を含んだ5もしくは6炭糖類の重合体であり、好ましくは、アルギン酸類、ペクチン類である。

【0021】水溶性多糖類の分子量は、3,500~50,000の範囲にあるものが好ましい。分子量がこの

範囲にあることで、十分なゲル化形成能とインクジェット記録に利用可能な適度な粘度、例えば20℃で15センチボイズ以下のインク組成物を得る事ができる。

【0022】水溶性多糖類の添加量は、0.05%~0.75%の範囲が好ましい。添加量がこの範囲であれば、十分なゲル化形成能とインクジェット記録に利用可能な適度な粘度のインク組成物を得る事ができる。

【0023】水溶性多糖類は、具体的にはアルギン酸類としてAlginic acidsodium salt (Aldrich chemical社製、カタログ番号18094-7)、ダックアルギンNSPLL (商品名、紀文フードケミファ(株)製)、ダックアルギンSL-20 (商品名、紀文フードケミファ(株)製)、低メトキシペクチン類あるいはペクチン酸類としてLM-104AS (商品名、The Copenhagen Pectin Factory社製)、Purple Ribbon Pure (商品名、Obipektin社製)、Polygalacturon acid (Sigma Chemical社、カタログ番号P3889)等が挙げられる。なお、本発明に用いることが可能な水溶性多糖類は、ここに記載したものに限定されるものでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用いることができる。

【0024】本発明のインク中に溶解あるいは分散する着色剤は、インク組成物中では溶解あるいは分散しており、かつインクジェット記録装置にて印刷した後は記録媒体上で印刷物に多数の色を与えるものである。

【0025】着色剤は、インク組成物全重量に対して0.5~20wt%の範囲で添加することが望ましい。0.5wt%以上であれば、インクジェット記録方式により印刷した印刷物は充分な光学濃度を示すことができる。20wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすい。

【0026】本発明の好ましい形態によれば、インク中に溶解する着色剤として、アルカリ可溶性の水溶性染料が用いられる。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体に溶解する有色物質を指しており、分子中に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数種含むものであっても良い。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解する有色物質であってもよい。

【0027】これらの中で染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建築染料または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0028】さらには、カラーインデックスにおいて顔料に分類されるものであっても、アルカリ可溶であれば

染料と同様に用いることができる。

【0029】染料およびアルカリ可溶性顔料は、具体的には黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、

3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、110、132、142、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ピグメントイエロー23等が挙げられる。

【0030】また、赤色系としては、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルバライズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、58、63、68、81等が挙げられる。

【0031】また、青色系としては、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、15

1、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルバライズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブルー1、17等が挙げられる。

【0032】更に、黒色系としては、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、09、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. I. ダイレクトブラック17、19、22、32、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルバライズバットブラック1 C. I. フードブラック2等が挙げられる。

【0033】また、インク中に分散する着色剤として、アルカリ性で分散した顔料が用いられる。これらは、カラーインデックスにおいて顔料に分類されるものを、分散剤によりアルカリ性のpH域で分散安定化したもの、あるいは、顔料表面に官能基を付与する処理を行って分散したものから用いられる。

【0034】ここで、分散剤はスチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸半エステル樹脂、アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、イソブチレン-マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂等を用いることができる。

【0035】顔料の分散は、従来から知られている方法にて行うことができる。上述の分散剤と顔料をアルカリ性の水中に混合して、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミ

キサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オンダミルなどの分散機を用いて分散し、顔料の平均粒子径を25~1000nm、好ましくは50~250nmに調整する。さらに、目詰まりの原因となる粗大粒子や異物を取り除くために、金属フィルターやメンブランフィルターなどを用いた濾過あるいは遠心分離を行なうのが好ましい。

【0036】顔料は、具体的には黒色系としては、カーボンブラック類、C. I. ピグメントブラック1が挙げられる。黄色系としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、65、83が挙げられる。また、赤色系としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、49、50、51、52、53、55、60、64、83、87、88、89、90、112、114、123、163等が挙げられる。青色系としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、22、25等が挙げられる。更に、顔料表面に官能基を付与する処理を行って分散したものとして、マイクロジェットC-type CW1およびCW2（商品名、オリエント化学工業株式会社製）等を用いることもできる。

【0037】これらの着色剤は単独、あるいは複数種混合して用いることができる。なお、本発明に用いることが可能な着色剤は、ここに記載したものに限定されるものでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用いることができる。

【0038】本発明に用いる保湿剤は、インク組成物の水分の蒸発を抑制して、吐出安定性を向上するために用いられ、強い親水性の化合物や吸湿性、潮解性を有する化合物から選ばれる。より好ましくは、蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および、または尿素誘導体、糖類から選ばれる。

【0039】蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等が望ましい。

【0040】また、尿素誘導体としては、尿素、メチル尿素類、エチル尿素類、エチレン尿素類、プロピレン尿素類、チオ尿素類等を添加することができる。

【0041】さらに糖類としては、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好まし

い。

【0042】保湿剤は、インク組成物全量に対して5~50%の範囲で添加することがより好ましい。5%以上であれば、インクジェット記録に用いることが可能な保湿性を得ることができる。また、50%以下であれば、インクジェット記録に利用可能な適度な粘度以下のインク組成物を得る事ができる。

【0043】本発明の第二のインクに用いる水溶性の浸透性有機溶剤は、インクの表面張力を低下して記録媒体へのインクの浸透を促進し、インク乾燥時間を短縮するために用いられるものである。更に、1価カチオンとの併用により、第一のインクのカルボキシル基を有する水溶性多糖類のゲル化を生じさせ、第一のインクと第二のインクの混合を抑制して混色ブリードを低減する為に添加される。

【0044】本発明の浸透性有機溶剤は、好ましくは低級モノおよびポリオール類、モノおよびポリグリコールエーテル類のいずれから選ばれる。これらであれば、1価カチオンとの併用により、本発明のインクセットにおいて十分なゲル化形成能をえることができる具体的には、低級モノおよびポリオール類としてエタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、tert-ペンタノール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール等が用いられる。また、モノおよびポリグリコールエーテル類としてエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0045】浸透性有機溶剤の添加量は、好ましくは3~30%の範囲である。この範囲であれば、インクジェット記録に利用可能な適度な粘度以下のインク組成物を得る事ができる。

【0046】本発明の第二のインクには、更にノニオン性界面活性剤としてサーフィノール61、82、104、440、465、485（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）、ニッサンノニオンK-211、K-220、P-213、E-215、E-220、S-215、S-220、HS-220、NS-212、NS-220（以上いずれも商品名、日本油脂株式会社製）等を添加する事も可能である。これらは、浸透性有機溶剤と併用する事により、わずかな粘度上昇のみで浸透性を大幅に増すことが可能となる。

【0047】ノニオン性界面活性剤の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.05～2.5%の範囲である。この範囲であれば、インクジェット記録に利用可能な適度な粘度以下のインク組成物を得る事ができる。

【0048】本発明の第二のインクに添加する1価カチオンを含む水溶性樹脂は、浸透性有機溶剤との併用により、第一のインクのカルボキシル基を有する水溶性多糖類のゲル化を生じさせ、第一のインクと第二のインクの混合を抑制して混色ブリードを低減する為に添加される。

【0049】具体的な1価カチオンとしては、ナトリウム、カリウム、アンモニウムカチオン等が挙げられる。十分なゲル化をより少ない添加量で得るために、ナトリウムあるいはカリウムカチオンを含む水溶性樹脂をもちいることがより好ましい。

【0050】1価カチオンを含む水溶性樹脂としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩などのイオン解離性を有する親水基をその構造中に含有する単量体からなるホモポリマーや、前記単量体とそれとは異なるイオン解離性親水基を構造中に含有する単量体との組み合わせからなるコポリマー、前記単量体と非イオン解離性単量体との組み合わせからなるコポリマー等を用いることができる。前記コポリマーの形態としては、ランダムコポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーのいずれをも用いることができる。

【0051】1価カチオンを含む水溶性樹脂の分子量は、300～50,000の範囲にあるものが好ましい。分子量がこの範囲にあることで、インク組成物の粘度をインクジェット記録に利用可能な適度な粘度に合わせやすくする。

【0052】1価カチオンを含む水溶性樹脂の添加量は、全インク重量に対して0.05%～10%が好ましい。この範囲であれば、インク組成物の粘度をインクジェット記録に利用可能な適度な粘度に合わせやすく、かつ浸透性有機溶剤と併用することにより十分なゲル化形成能を得ることができる。

【0053】1価カチオンを含む水溶性樹脂としては、具体的にはホモポリマーとしてポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウム、ポリマレイン酸ナトリウム、ポリマレイン酸ナトリウム半アルキルエステル、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸カリウム、ポリ-2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、ポリビニル硫酸ナトリウム等が、コポリマーとしてアクリル酸ナトリウム-メタクリル酸ナトリウムコポリマー、メタクリル酸カリウム-メチルメタクリレートコポリマー、スチレンスルホン酸ナトリウム-酢酸ビニルコポリマー等が挙げられる。なお、本発明に用いることが可能な1価カチオンを含む水溶性樹脂はここに記載したものに限定されるものではなく、本件に該当するものであればいずれも用

いることができる。また本発明の第二のインクには、1価カチオンを含む水溶性樹脂の溶解性を促進させる、粘度を調整する、塩の解離度を調整するなどの目的で、塩化ナトリウム等の電解質等を更に添加しても良い。

【0054】本発明に用いる水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水をいずれも用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0055】本発明の第一のインクには、さらに浸透促進剤を含むことも可能である。

【0056】浸透促進剤は、上述の水溶性の浸透性有機溶剤を用いることができる。

【0057】第一のインクに対する浸透性有機溶剤の添加量は、数秒以上の長い乾燥時間のインク、いわゆる緩浸透インクとする場合は、0～4%の範囲で添加することができる。乾燥時間が1秒未満のインク、いわゆる超浸透インクでは5～15%の範囲で添加することができる。また、超浸透インクの場合は、浸透性有機溶剤が着色剤の対イオンと共同でインク中の水溶性多糖類をゲル化させないために、着色剤の対イオンをアンモニウムあるいはリチウムカチオン、あるいは2-アミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級ヒドロキシアルキルアミン類等の有機アミン類にすることが好ましい。

【0058】インクには、さらに必要に応じてインクジェット記録用水性インクに一般的に用いられている助剤を添加することもできる。

【0059】必要に応じて加える助剤としては、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等のヒドロトロピー剤、防カビ剤、EDTA等のキレート剤、防腐剤、防錆剤等が挙げられる。インクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。

【0060】

【実施例】

<顔料分散液の調整>

(イエロー顔料分散液) 着色剤としてダイニチファストイエローGR(商品名、大日精化工業株式会社、C.I.ピグメントイエロー2)20gと分散剤としてジョンクリル682(商品名、ジョンソンポリマー株式会社、スチレン-アクリル酸樹脂)5g、水酸化リチウム1.5g、超純水73.5gを混合して、コロイドミルにて4時間分散して、イエロー顔料分散液を調整した。

【0061】(マゼンタ顔料分散液) 着色剤としてビン

ク6G(商品名、野間化学工業株式会社、C. I. ピグメントレッド81)20gと分散剤としてジョンクリル682(商品名、ジョンソンポリマー株式会社、スチレン-アクリル酸樹脂)5g、水酸化リチウム1.5g、超純水73.5gを混合して、コロイドミルにて4時間分散して、マゼンタ顔料分散液を調整した。

【0062】(シアン顔料分散液)着色剤としてダイニチシアニンプールB(商品名、大日精化工業株式会社、C. I. ピグメントブルー15)20gと分散剤としてジョンクリル682(商品名、ジョンソンポリマー株式

【0063】<評価方法>

(単色印字品質)インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)にインクを充填して、中性普通紙としてゼロックス-P、ゼロックス-4024(いずれも商品名、富士ゼロックス株式会社製)、酸性普通紙としてEPP(商品名、セイコーエプソン株式会社製)、再生紙としてゼロックス-R(商品名、富士ゼロックス株式会社製)、やまゆり(商品名、本州製紙株式会社製)に印刷を行った。10ポイントの文字をスーパーファインモードで印刷して、その滲みの度合いから印字品質レベルを判定した。

【0064】判断基準は、表1に示す通りである。

【0065】

【表1】

| 項目 | 評価基準 | |
|--------|-----------|---------------------|
| 単色印字品質 | A 特に良好 | 5種の用紙すべてで滲みがない |
| | B 良好 | いずれか4種の用紙で滲みがない |
| | C 限度内 | いずれか1種の用紙のみで滲みがない |
| | NG 不可 | 5種の用紙すべてで滲みがある |
| 混色ブリード | A 特に良好 | 5種の用紙すべてで黒インクの滲みがない |
| | B 良好 | いずれか4種の用紙で滲みがない |
| | C 限度内 | いずれか1種の用紙のみで滲みがない |
| | NG 不可 | 5種の用紙すべてで滲みがある |

【0066】(混色ブリード)インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)にインクを充填して、普通紙としてゼロックス-P、ゼロックス-4024(いずれも商品名、富士ゼロックス株式会社製)、再生紙としてゼロックス-R(商品名、富士ゼロックス株式会社製)、やまゆり(商品名、本州製紙株式会社製)に印刷を行っ

た。カラーのベタ印刷上に黒インクの文字をスーパーファインモードで印刷して、黒インクの滲みの度合いから印字品質レベルを判定した。判断基準は、表1に示す通りである。

【0067】<インクセットの調製>

(実施例1)

第一のインクの調整

超純水50gにカルボキシシル基を有する水溶性多糖類としてペクチン酸のPolygalacturon acid, Potassium salt(Sigma Chemical社、カタログ番号P7276)0.3gとペクチン酸の溶解を促進する為にアミノメチルプロパノール2gを混合して、攪拌しながら溶解した。続いて、保湿剤としてグリセリン10gとジエチレングリコール5gを溶解して、さらに着色剤としてカーボンブラック分散液#0542(商品名、御国色素製、着色剤濃度20wt%)25gを加えて攪拌しながら分散した。さらに超純水を全量が100gになるまで加え、水酸化リチウムにより分散液のpHを9に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第一のインクを調製した。

【0068】第二のインクの調整

着色剤としてプロジェクトイエロー1G(商品名、ゼネカ株式会社製、C. I. ダイレクトイエロー132、着色剤濃度7.5wt%)40gに保湿剤としてグリセリン10gとジエチレングリコール10g、および浸透剤としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル10gを加えて攪拌しながら溶解した。1価カチオンを含む水溶性樹脂としてポリアクリル酸ナトリウム(分子量2,000)1gを加え、さらに超純水を全量が100gになるまで加えた。水酸化ナトリウムにより水溶液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第二のインクを調製した。

【0069】(実施例2)実施例1に対して第二のインクの着色剤をニッポンファストレッドBB(商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトレッド31)3.5gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0070】(実施例3)実施例1に対して第二のインクの着色剤をカヤラスターコイズブルーGL(商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ダイレクトブルー86)3.5gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0071】(実施例4)

第一のインクの調整

超純水50gにカルボキシシル基を有する水溶性多糖類としてペクチン酸のPolygalacturon acid(Sigma Chemical社、カタログ番号P3889)0.6gを加え、アンモニア水によりpH

を9に調整しながら、攪拌・溶解した。続いて、保湿剤としてグリセリン10gと2-ピロリドン10gを溶解して、さらに着色剤としてダイレクトファストブラックAB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトブラック32）2gを加えて、攪拌しながら溶解した。さらに超純水を全量が100gになるまで加え、アンモニア水により水溶液のpHを9に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第一のインクを調製した。

【0072】第二のインクの調整

超純水50gに保湿剤としてグリセリン15g、浸透剤としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル3gとtert-ペンタノール2g、1価カチオンを含む水溶性樹脂としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム（分子量3,000）0.6gを加えて、攪拌しながら水溶液を調整した。前記水溶液に着色剤としてダイニチファストイエローGR（商品名、大日精化工業株式会社、C. I. ピグメントイエロー2）を含むイエロー顔料分散液25gを2時間かけて攪拌しながら徐々に加えて、さらに超純水を全量が100gになるまで加え、水酸化ナトリウムにより分散液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第二のインクを調製した。

【0073】実施例1から4のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C（商品名、セイコーエプソン株式会社製）を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好から限度内であった。

【0074】（実施例5）実施例1に対して第一のインクのカルボキシシル基を有する水溶性多糖類をアルギン酸としてダックアルギンNSPLL（商品名、紀文フードケミファ（株）製）0.3g、着色剤をカーボンブラック表面に官能基を付与する処理を行って分散したマイクロジェットC-type CW2（商品名、オリエント化学工業株式会社製）3gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0075】（実施例6）実施例1に対して第一のインクのカルボキシシル基を有する水溶性多糖類を低メトキシペクチンとしてLM-104AS（商品名、The Copenhagen Pectin Factory社製）0.2g、着色剤をマイクロジェットC-type CW2（商品名、オリエント化学工業株式会社製）3gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0076】（実施例7）実施例1に対して第一のインクのペクチン酸添加量を0.1g、着色剤をマイクロジェットC-type CW2（商品名、オリエント化学工業株式会社製）3gに変更する以外は同様な方法でイ

ンクを調製した。

【0077】実施例5から7のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C（商品名、セイコーエプソン株式会社製）を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好から限度内であり、カルボキシシル基を有する水溶性多糖類が、アルギン酸類あるいはペクチン類であれば、いずれも本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0078】（実施例8）

第一のインクの調整

超純水50gにカルボキシシル基を有する水溶性多糖類としてペクチン酸のPolygalacturon acid（Sigma Chemical社、カタログ番号P3889）0.7gを加え、アンモニア水によりpHを9に調整しながら、攪拌・溶解した。続いて、保湿剤としてグリセリン10gと2-ピロリドン10gを溶解して、さらに着色剤としてダイレクトファストブラックAB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトブラック32）2gを加えて、攪拌しながら溶解した。さらに超純水を全量が100gになるまで加え、アンモニア水により水溶液のpHを9に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第一のインクを調製した。

【0079】第二のインクの調整

超純水50gに着色剤としてカヤラスターコイズブルーGL（商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレクトブルー86）3.5gを加えて、攪拌しながら溶解した。さらに、保湿剤としてグリセリン10gとジエチレングリコール10g、および浸透剤としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル10gを加えて攪拌しながら溶解した。1価カチオンを含む水溶性樹脂としてポリビニル硫酸ナトリウム（分子量2,000）1.2gを加え、さらに超純水を全量が100gになるまで加えた。水酸化ナトリウムにより水溶液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第二のインクを調製した。

【0080】（実施例9）実施例8に対して第一のインクの着色剤をニグロシンNB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. アシッドブラック2）2gに、第二のインクの着色剤をニッポンファストレッドBB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトレッド31）3.5gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0081】実施例8と9のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930

C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも良好から限度内であり、第一のインクあるいは第二のインクの着色剤が染料であっても本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0082】(実施例10)

第一のインクの調整

実施例5の第一のインクと同様に調製した。

【0083】第二のインクの調整

超純水50gに保湿剤としてグリセリン15g、浸透剤としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル3gとtert-ペンタノール2g、1価カチオンを含む水溶性樹脂としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム(分子量3,000)0.6gを加えて、攪拌しながら水溶液を調整した。前記水溶液に着色剤としてピンク6G(商品名、野間化学工業株式会社、C.I.ピグメントレッド81)を含むマゼンタ顔料分散液25gを2時間かけて攪拌しながら徐々に加えて、さらに超純水を全量が100gになるまで加え、水酸化ナトリウムにより分散液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第二のインクを調製した。

【0084】(実施例11) 実施例10に対して、第二のインクの着色剤にダイニチシアニンプールーB(商品名、大日精化工業株式会社、C.I.ピグメントブルー15)を含むシアン顔料分散液を用いる以外は同様な方法でインクを調製した。

【0085】実施例10と11のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好であり、第一のインクあるいは第二のインクの着色剤が顔料であっても本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0086】(実施例12)

第一のインクの調整

実施例1に対して、保湿剤をグリセリン10gとジエチレングリコール5gからグリセリン15gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0087】第二のインクの調整

実施例1に対して、保湿剤をグリセリン10gとジエチレングリコール10gからグリセリン20gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0088】(実施例13) 実施例12に対して、保湿剤をグリセリン10gと尿素10gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0089】(実施例14) 実施例12に対して、保湿剤をグリセリン10gとマルチトール5g、マルトース5gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0090】実施例12から14のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好から限度内であり、保湿剤が蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤、尿素誘導体、糖類から選ぶことにより本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0091】(実施例15)

第一のインクの調整

実施例5の第一のインクと同様に調製した。

【0092】第二のインクの調整

着色剤としてプロジェトイエロー1G(商品名、ゼネカ株式会社製、C.I.ダイレクトイエロー132、着色剤濃度7.5wt%)40gに保湿剤としてグリセリン10gとジエチレングリコール10g、および浸透剤としてtert-ペンタノール5gを加えて攪拌しながら溶解した。1価カチオンを含む水溶性樹脂としてポリマレイン酸ナトリウム(分子量3,000)0.6gを加え、さらに超純水を全量が100gになるまで加えた。水酸化ナトリウムにより水溶液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第二のインクを調製した。

【0093】(実施例16) 実施例15に対して、浸透剤を1,5-ペンタンジオール15gに変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0094】実施例15と16のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好から良好であり、浸透剤が低級モノおよびポリオール類、モノおよびポリグリコールエーテル類のいずれかであれば本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0095】(実施例17)

第一のインクの調整

実施例5の第一のインクと同様に調製した。

【0096】第二のインクの調整

実施例1に対して、浸透剤のトリエチレングリコールモノブチルエーテル10gを5gに減らし、さらにノニオン性界面活性剤としてサーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)0.8g

を加える以外は同様な方法でインクを調製した。

【0097】(実施例18) 実施例17に対して、ノニオン性界面活性剤としてニッサンノニオンNS-212(商品名、日本油脂株式会社製)1%に変更する以外は同様な方法でインクを調製した。

【0098】実施例17と18のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好から良好であり、第二のインクにさらにノニオン性界面活性剤を添加しても本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0099】(実施例19) 着色剤としてダイレクトファストブラックD(商品名、日本化薬株式会社製、C、I、ダイレクトブラック17)10%水溶液を調製して、塩酸を滴下して染料を沈殿させた。沈殿した染料を遠心分離して、水酸化リチウム1%溶液100gに溶解した。この溶液に塩酸を加えて染料を沈殿させる工程と、水酸化リチウム水溶液に溶解する工程を3回繰り返して対イオンをリチウム化したC、I、ダイレクトブラック17を得た。

【0100】第一のインクの調整

超純水30gにカルボキシル基を有する水溶性多糖類としてペクチン酸のPolygalacturon acid(Sigma Chemical社、カタログ番号P3889)0.7gを加え、ペクチン酸の溶解を促進する為に水酸化リチウム0.05gを混合して、攪拌しながら溶解した。続いて、保湿剤としてグリセリン10gと浸透剤としてtert-ペンタノール6gを加えて樹脂水溶液を調製した。超純水40gにリチウム化したC、I、ダイレクトブラック17を6g加え、攪拌しながら溶解して染料水溶液を作成した。樹脂水溶液に染料水溶液を30分かけて徐々に加え、攪拌しながら溶解した。さらに超純水を全量が100gになるまで加え、水酸化リチウムにより水溶液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第一のインクを調製した。

【0101】第二のインクの調整

実施例1の第二のインクと同様に調製した。

【0102】(実施例20)

第一のインクの調整

超純水30gにカルボキシル基を有する水溶性多糖類としてペクチン酸のPolygalacturon acid(Sigma Chemical社、カタログ番号P3889)0.7gを加え、ペクチン酸の溶解を促進する為に水酸化リチウム0.05gを混合して、攪拌しながら溶解した。続いて、保湿剤としてグリセリン10gと浸透剤としてtert-ペンタノール6gを加えて樹脂水溶液を調製した。超純水40gに着色剤としてカーボンブラックのマイクロジェットC-type CW2(商品名、オリエント化学工業株式会社製)6gと水酸化リチウム0.05gを加えて、攪拌しながら顔料分散液を調製した。樹脂水溶液に顔料分散液を2時間かけて徐々に加え、攪拌しながら分散した。さらに超純水を全量が100gになるまで加え、水酸化リチウムにより分散液のpHを9.5に調整した。この溶液を2時間攪拌した後、孔径約5μmのステンレス製メッシュフィルターにて濾過して第一のインクを調製した。

【0103】第二のインクの調整

実施例1の第二のインクと同様に調製した。

【0104】実施例19と20のインクセットについて、インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いて印刷して、第一のインクの単色印字品質と第一のインクと第二のインク間の混色ブリードのレベルを判定した。結果は、いずれも特に良好から良好であり、第一のインクにさらに浸透剤を添加して、いわゆる超浸透インクとしても本発明のインクの要件に好ましいインクセットを調製できた。結果を表2にまとめて示す。

【0105】<比較例>

(比較例1) 実施例1の第二のインクのポリアクリル酸ナトリウムを硝酸マグネシウム六水和物に変更する以外は同様な方法で調製した。

【0106】(比較例2) 実施例4の第二のインクのポリスチレンスルホン酸ナトリウムを硝酸マグネシウム六水和物に変更する以外は同様な方法で調製した。

【0107】比較例1と2のインクは、1価カチオンを含む水溶性樹脂の代わりに多価カチオンを含む水溶性塩類を添加したものである。いずれのインク共に、硝酸マグネシウムを添加した段階で着色剤と推定される析出物が発生して、インクを作成する事ができなかった。

【0108】上記実施例及び比較例の結果を表2にまとめて示す。

【0109】

【表2】

| | 単色印字品質 | 混色ブリード |
|--------|---------|--------|
| 実施例 1 | B | B |
| 実施例 2 | B | A |
| 実施例 3 | B | A |
| 実施例 4 | C | A |
| 実施例 5 | A | B |
| 実施例 6 | A | B |
| 実施例 7 | A | A |
| 実施例 8 | B | C |
| 実施例 9 | C | B |
| 実施例 10 | A | A |
| 実施例 11 | A | A |
| 実施例 12 | B | C |
| 実施例 13 | A | B |
| 実施例 14 | A | B |
| 実施例 15 | A | B |
| 実施例 16 | A | B |
| 実施例 17 | A | B |
| 実施例 18 | A | A |
| 実施例 19 | B | A |
| 実施例 20 | B | A |
| 比較例 1 | インク調製不可 | — |
| 比較例 2 | インク調製不可 | — |

【0110】

【発明の効果】以上述べた様に本発明によれば、複数色のインク液滴を記録媒体に付着して画像を形成するインクジェット記録方法において、カルボキシル基を有する水溶性多糖類、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第一のインクと、水溶性の浸透性有機溶剤、1価カチオンを含む水溶

性樹脂、インク中に溶解あるいは分散する着色剤、保湿剤、水とを少なくとも含んでなる第二のインクを少なくとも含むインクセットを用いることにより、混色ブリードを防止する為のインクに多くの種類の着色剤を使用することが可能となり、単色の印字品質と混色ブリードの品質を両立して向上したインクジェット記録方法と提供することが可能となった。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-115302

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01
C09D 11/00

(21)Application number : 09-284132

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 16.10.1997

(72)Inventor : MOMOSE MASAYUKI

(54) INK JET RECORDING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To compatibly improve both the printing quality of a single color and the quality of color mixture bleeding by a method wherein various colorants become possible to be employed in an ink for preventing the color mixing bleeding from occurring.

SOLUTION: This ink jet recording method is realized by employing an ink set consisting of a first ink made of polysaccharose such as alginic acid or the like, dyes or pigments, a moisture retaining agent such as glycerol or the like and the water and a second ink made of a penetrating organic solvent such as lower alcohol or the like, a mono-valent cation-containing water-soluble resin such as sodium polyacrylate or the like, dyes or pigments, a moisture retaining agent and the water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the ink jet record approach which adheres the liquid ink drop of two or more colors to a record medium, and forms an image The first ink which comes at least to contain the water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water, The ink jet record approach characterized by using the ink set which contains at least the second ink which comes at least to contain a water-soluble permeability organic solvent, the water soluble resin containing a univalent cation, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water.

[Claim 2] The ink jet record approach according to claim 1 that said water-soluble polysaccharide is characterized by being chosen out of alginic acids or pectin.

[Claim 3] The ink jet record approach given in any 1 term of claims 1-2 characterized by choosing said coloring agent from the water soluble dye of alkali fusibility.

[Claim 4] The ink jet record approach given in claim 1 characterized by choosing said coloring agent from the pigment distributed with alkalinity - 2 any 1 terms.

[Claim 5] a water-soluble organic solvent with smaller moisturizer [said] than pure water vapor pressure — and — or the ink jet record approach given in any 1 term of claims 1-4 characterized by being chosen out of a urea derivative and a saccharide.

[Claim 6] The ink jet record approach given in any 1 term of claims 1-5 characterized by said permeability organic solvent containing the compound chosen from any of low-grade monochrome and polyols, monochrome, and polyglycol ether.

[Claim 7] The ink jet record approach given in any 1 term of claims 1-6 characterized by adding the Nonion nature surface active agent further in said second ink.

[Claim 8] The ink jet record approach according to claim 1 to 7 characterized by including an osmosis accelerator in said first ink further.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ink jet record approach which adheres the liquid ink drop of two or more colors to a record medium further, and forms an image about the ink jet record approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] An ink jet recording method generates an ink globule by the approach of carrying out the regurgitation of the ink, such as an electrostatic suction method, an air feeding method, a method using the pressure at the time of heating foaming, and a method using electric deformation of a piezoelectric device, adheres this ink globule to the recording paper further, and is performing image formation. This recording method has spread quickly in recent years according to the descriptions, such as quiet actuation, low cost, a quality of printed character, and a sex corresponding to a color.

[0003] As for the color mixture bleeding between the quality of printed character of black ink monochrome, black ink, and color ink, the further upgrading is called for with spread.

[0004] The technique to which the technique of adding the alginate which gels a monochromatic quality of printed character by the multivalent cation of paper as an approach of improving adds JP,6-184477,A, a pectic acid, and pectin in ink is proposed by JP,1-203483,A etc. Moreover, the method of reducing the color mixture bleeding of the ink which added these gelation components is proposed by JP,8-209049,A.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The approach indicated by JP,8-209049,A has combined the constituent which contains 0.1 – 1wt% sodium alginate as a gel formation kind, and the constituent which contains a 0.1 – 10wt% calcium cation as a gelation initiator. If two sorts of these constituents touch, a gelation reaction will arise in an interface, mixing of constituents will be suppressed, and color mixture bleeding will decrease.

[0006] The constituent containing a gelation initiator is C.I.Acid in multivalent cations, such as a calcium cation. Red 18, C.I.Acid Yellow The color which has the anionic dissociable group of the 23rd grade is dissolved and included. However, if the color in which **** has an anionic dissociable group coexists with a multivalent cation, in many cases, an insoluble salt will be formed and they will become insoluble at water. These insoluble salts are for example, C.I.Pigment. Red It is used as a water-insoluble nature pigment of a calcium lake like 57.

[0007] Thus, not insolubilizing, even if it coexists with a multivalent cation is called for, and the color which can be used for the constituent containing a gelation initiator has the trouble that the selection range of an ingredient is very narrow.

[0008] Therefore, this invention solves these technical problems, and it makes it possible to use many kinds of coloring agents for the ink for preventing color mixture bleeding, and aims at offering a monochromatic quality of printed character and the quality of color mixture bleeding further with the ink jet record approach which it was compatible and improved.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the ink jet record approach which the ink jet record approach

of this invention adheres the liquid ink drop of two or more colors to a record medium, and forms an image The first ink which comes at least to contain the water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water, It is characterized by using the ink set which contains at least the second ink which comes at least to contain a water-soluble permeability organic solvent, the water soluble resin containing a univalent cation, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water.

[0010] The ink jet record approach of this invention is characterized by choosing said water-soluble polysaccharide from alginic acids or pectin.

[0011] The ink jet record approach of this invention is characterized by choosing said coloring agent from the water soluble dye of alkali fusibility.

[0012] The ink jet record approach of this invention is characterized by choosing said coloring agent from the pigment distributed with alkalinity.

[0013] the ink jet record approach of this invention — a water-soluble organic solvent with smaller moisturizer [said] than pure water vapor pressure — and — or it is characterized by being chosen out of a urea derivative and a saccharide.

[0014] The ink jet record approach of this invention is characterized by including the compound chosen from any of low-grade monochrome and polyols, monochrome, and polyglycol ether.

[0015] The ink jet record approach of this invention is characterized by adding the Nonion nature surfactant further in said second ink.

[0016] The ink jet record approach of this invention is characterized by including an osmosis accelerator in said first ink further.

[0017]

[Embodiment of the Invention] In the ink jet record approach which the ink jet record approach of this invention adheres the liquid ink drop of two or more colors to a record medium, and forms an image The first ink which comes at least to contain the water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water, It is characterized by using the ink set which contains at least the second ink which comes at least to contain a water-soluble permeability organic solvent, the water soluble resin containing a univalent cation, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water.

[0018] Conventionally, to the first ink containing the water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group, for example, alginate and pectin, the multivalent cation rapidly gelled by mixing was added in the second ink, mixing of ink was suppressed, and color mixture bleeding was reduced. However, even if it added the univalent cation in the second ink, suppressing color mixture bleeding was not completed at all. It requires this that a univalent cation makes water-soluble polysaccharide and a water-soluble salt, and does not insolubilize them.

[0019] On the other hand, this invention becomes possible [suppressing mixing of ink] to the first ink which added the water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group by adding a water-soluble permeability organic solvent with a univalent cation in the second ink at coincidence.

[0020] The water-soluble polysaccharide which has the carboxyl group used for this invention is the polymer of 5 which contained the carboxyl group in the molecule, or 6 monosaccharides, and is alginic acids and pectin preferably.

[0021] The molecular weight of water-soluble polysaccharide has a desirable thing in the range of 3,500–50,000. The ink constituent of 15 or less centipoises can be obtained with available moderate viscosity, for example, 20 degrees C, to gelation organization potency sufficient because molecular weight is in this range, and ink jet record.

[0022] The addition of water-soluble polysaccharide has 0.05% – 0.75% of desirable range. If an addition is this range, the ink constituent of available moderate viscosity can be obtained to sufficient gelation organization potency and ink jet record.

[0023] water-soluble polysaccharide — concrete — as alginic acids — Alginic salt acidsodium (the product made from Aldrich chemical —) a catalog number 18094-7 and duck algin NSPLL (a trade name —) the KIBUN FOOD CHEMIFA CO., LTD. make and duck algin SL-20 (a trade name —) as the KIBUN FOOD CHEMIFA CO., LTD. make, low methoxy pectin, or pectic acids — LM-104AS (a trade name —) The Copenhagen Pectin The product made from Factory, Purple

Ribbon Pure (a trade name, product made from Obipektin), Polygalacturon acid (Sigma Chemical, catalog number P3889) etc. is mentioned. In addition, if the water-soluble polysaccharide which can be used for this invention is not limited to what was indicated here and corresponds to these requirements, all can use it.

[0024] In an ink constituent, after dissolving or distributing and printing the coloring agent dissolved or distributed in the ink of this invention with an ink JIETO recording device, it gives many colors to printed matter on a record medium.

[0025] As for a coloring agent, it is desirable to add in 0.5 – 20wt% to ink constituent all weight. 0. If it is more than 5wt%, the printed matter printed by the ink jet recording method can show sufficient optical density. If it is less than [20wt%], it will be easy to adjust to the suitable viscosity for an ink jet recording method.

[0026] According to the desirable gestalt of this invention, the water soluble dye of alkali fusibility is used as a coloring agent which dissolves into ink. Here, alkali fusibility has pointed out the colored matter which dissolves in an alkaline medium, and the water-soluble radicals contained in a molecule may be an acid or basic dissociative radical or a non-dissociative functional group, and the thing that contains two or more sorts of them further. Moreover, as long as it dissolves in alkali, you may be the colored matter which dissolves in an acidic solution.

[0027] In these, a color is organic nature colored matter which dissolves in water, and what is classified into acid dye, direct dye, reactive dye, solubilized vat dye, or a food dye in the Color Index is useful. Moreover, if meltable to the alkaline water even if insoluble in neutral water, the coloring agent classified into the oil color and basic dye in a Color Index can also be used.

[0028] Furthermore, even if classified into a pigment in a Color Index, if it is alkali soluble, it can use like a color.

[0029] A color and alkali soluble colors specifically as a yellow system C. I. acid yellow 1, 3, 11, 17, 19, 23, 25, 29, 36, 38, 40, 42, 44, 49, 59, 61, 70, 72, 75, 76, 78, 79, 98, 99, 110, 111, 127, 131, 135, 142, 162, 164, and 165, C. The I. direct yellow 1, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 89, 98, 110, 132, 142, and 144, C.I. reactive yellow 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, and 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 42, the C.I. hood yellow 3 and 4, the C.I. solvent yellow 15, 19, 21, 30, and 109, and C.I. pigment yellow 23 grade are mentioned.

[0030] moreover, as a red system C. I. acid red 1, 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35, 37, 42, 51, 52, 57, 75, 77, 80, 82, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 111, 114, 115, 117, 118, 119, and 129, 130, 131, 133, 134, 138, 143, 145, 154, 155, 158, 168, 180, 183, 184, 186, 194, 198, 209, 211, 215, 219, 249, 252, 254, 262, 265, 274, 282, 289, 303, 317, 320, 321, 322, the C.I. direct red 1, 2, 4, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 95, 99, 113, 197, and 201, 218, 220, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, the C.I. reactive red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 28, 29, 31, 32, and 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 49, 50, 58, 59, 63, 64, the C.I. SORUBI rise red 1, the C.I. hood red 7, 9, and 14, the C.I. pigment red 41, 48, 54, 57, 58, 63, and 68, The 81st grade is mentioned.

[0031] moreover, as a blue system C. I. acid blues 1, 7, 9, 15, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 54, 59, 60, 62, 72, 74, 78, 80, 82, 83, 90, 92, 93, 100, 102, 103, 104, 112, 113, 117, and 120, 126, 127, 129, 130, 131, 138, 140, 142, 143, 151, 154, 158, 161, 166, 167, 168, 170, 171, 182, 183, 184, 187, 192, 199, 203, 204, 205, 229, 234, 236, 249, the C.I. direct blues 1, 2, 6, 15, 22, 25, 41, 71, 76, 77, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 158, 160, 163, 165, 168, 192, 193, 194, 195, 196, and 199, 200, 201, 202, 203, 207, 225, 226, 236, 237, 246, 248, 249, the C.I. reactive blues 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29, and 31, 32, 33, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 46, the C.I. SORUBI rise bat blues 1, 5, and 41, the C.I. bat blue 29, the C.I. hood blues 1 and 2, the C.I. BASIC blues 9, 25, 28, 29, and 44, C. I. pigment blue 1 and 17 grades are mentioned.

[0032] furthermore, as a black system C. I. acid blacks 1, 2, 7, 24, 26, 29, 31, 48, 50, 51, 52, 58, 60, 62, 63, 64, 67, 72, 76, 77, 94, 107, 108, 09, 110, 112, 115, 118, 119, 121, 122, 131, and 132, 139, 140, 155, 156, 157, 158, 159, 191, the C.I. direct blacks 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 94, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 118, and 132, 133, 146, 154, 168, the C.I. reactive blacks 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, and 18, and C.I. SORUBI — rise bat black 1 C.I. hood black 2 grade is mentioned.

[0033] Moreover, the pigment distributed with alkalinity is used as a coloring agent distributed in

ink. These are used from the thing which carried out distributed stabilization of what is classified into a pigment in a Color Index with the dispersant in alkaline pH region, or the thing which performed processing which gives a functional group to a pigment front face, and was distributed.

[0034] Here, a dispersant can use styrene-acrylic acid resin, styrene-acrylic-acid-acrylic ester resin, styrene-maleic resin, styrene-maleic-acid half ester resin, acrylic-acid-acrylic ester resin, isobutylene-maleic resin, rosin denaturation maleic resin, etc.

[0035] Distribution of a pigment can be performed by the approach learned from the former. An above-mentioned dispersant and an above-mentioned pigment are mixed to underwater [alkaline], it distributes using dispersers, such as a ball mill, a sand mill, attritor, a roll mill, an agitator mill, a Henschel mixer, a colloid mill, an ultrasonic homogenizer, a jet mill, and on-GUMIRU, and 25-1000nm of mean particle diameter of a pigment is preferably prepared to 50-250nm. Furthermore, in order to remove the big and rough particle and foreign matter leading to blinding, it is desirable to perform the filtration or centrifugal separation which used the metal filter, the membrane filter, etc.

[0036] As for a pigment, as a black system, carbon black and C.I. pigment BURRAKU 1 is specifically mentioned. As a yellow system, the C.I. pigment yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 65, and 83 is mentioned. moreover, as a red system C. I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 60, 64, 83, and 87, 88, 89, and 90,112,114,123,163 grades are mentioned. As a blue system, the C.I. pigment blues 2, 3, 15, 16, and 22 and 25 grades are mentioned. Furthermore, it is micro jet C-type as what performed processing which gives a functional group to a pigment front face, and was distributed. CW1, CW2 (a trade name, cage ENTO chemical-industry incorporated company make), etc. can also be used.

[0037] these coloring agents — independence — or two or more sorts can be mixed and it can use. In addition, if the coloring agent which can be used for this invention is not limited to what was indicated here and corresponds to these requirements, all can use it.

[0038] The moisturizer used for this invention controls evaporation of the moisture of an ink constituent, it is used in order to improve regurgitation stability, and it is chosen from the compound of a strong hydrophilic property, or the compound which has hygroscopicity and deliquescence. a water-soluble more desirable organic solvent with vapor pressure smaller than pure water — and — or it is chosen out of a urea derivative and a saccharide.

[0039] As a water-soluble organic solvent with vapor pressure smaller than pure water, ester, such as ketones, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, 2-butene-1, 4-diol, a glycerol, 1 and 2, 6-hexane triol, a diethylene glycol, and dipropylene glycol, and acetonylacetone, gamma-butyrolactone, and phosphoric-acid triethyl, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, thiodiglycol, 2-pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc. are desirable.

[0040] Moreover, as a urea derivative, a urea, methylurea, ethylurea, ethylene ureas, propylene ureas, and thiourea can be added.

[0041] As a saccharide, maltitol, a sorbitol, glucono lactone, a maltose, etc. are still more desirable.

[0042] As for a moisturizer, it is more desirable to add in 5 - 50% of range to the ink constituent whole quantity. If it is 5% or more, the moistness which can be used for ink jet record can be acquired. Moreover, if it is 50% or less, the ink constituent below available moderate viscosity can be obtained to ink jet record.

[0043] The water-soluble permeability organic solvent used for the second ink of this invention falls the surface tension of ink, promotes osmosis of the ink to a record medium, and it is used in order to shorten the ink drying time. Furthermore, it is added in order to produce the gelation of water-soluble polysaccharide which has the carboxyl group of the first ink, to control mixing of the first ink and the second ink and to reduce color mixture bleeding according to concomitant use with a univalent cation.

[0044] The permeability organic solvent of this invention is preferably chosen from any of low-grade monochrome and polyols, monochrome, and polyglycol ether. if it is these, in the ink set of

this invention, sufficient gelation organization potency can be obtained according to concomitant use with a univalent cation — specifically, ethanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, a tert-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, a tert-pentanol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 2-hexandiol, the 2-methyl -2, 4-pentanediol, etc. are used as low-grade monochrome and polyols. Moreover, ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monopropyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the tetraethylene glycol monobutyl ether, etc. are mentioned as monochrome and polyglycol ether.

[0045] The addition of a permeability organic solvent is 3 – 30% of range preferably. If it is this range, the ink constituent below available moderate viscosity can be obtained to ink jet record.

[0046] In the second ink of this invention, it is also possible to add SAFI Norians 61 and 82,104,440,465,485 (for all to be trade name and air products – and made in – Chemicals above), Nissan Nonion K-211, K-220, P-213, E-215, E-220, S-215, S-220, HS-220, NS-212, NS-220 (for all to be a trade name and the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make above), etc. as an Nonion nature surfactant further. These become possible [increasing permeability sharply only by slight viscosity rise] by using together with a permeability organic solvent.

[0047] Although especially the addition of the Nonion nature surfactant is not limited, it is 0.05 – 2.5% of range preferably. If it is this range, the ink constituent below available moderate viscosity can be obtained to ink jet record.

[0048] The water soluble resin containing the univalent cation added in the second ink of this invention is added in order to produce the gelation of water-soluble polysaccharide which has the carboxyl group of the first ink, to control mixing of the first ink and the second ink and to reduce color mixture bleeding according to concomitant use with a permeability organic solvent.

[0049] Sodium, a potassium, an ammonium cation, etc. are mentioned as a concrete univalent cation. In order to obtain sufficient gelation with a smaller addition, it is more desirable that it is with the water soluble resin containing sodium or a potassium cation.

[0050] The homopolymer which consists of a monomer which contains the hydrophilic group which has ionic dissociation nature, such as carboxylate and a sulfonate, in the structure as water soluble resin containing a univalent cation, the copolymer which consists of combination with the monomer which contains a different ionic dissociation nature hydrophilic group from said monomer and it in structure, the copolymer which consists of combination of said monomer and a non-ionic dissociation nature monomer can be used. As a gestalt of said copolymer, both a random copolymer a mutual copolymer a block copolymer and a graft copolymer can be used.

[0051] The molecular weight of the water soluble resin containing a univalent cation has a desirable thing in the range of 300–50,000. It becomes easy to double the viscosity of an ink constituent at available moderate viscosity because molecular weight is in this range with ink jet record.

[0052] 0.05% – 10% of the addition of the water soluble resin containing a univalent cation is desirable to total ink weight. If it is this range, sufficient gelation organization potency can be obtained by being easy to double the viscosity of an ink constituent with ink jet record at available moderate viscosity, and using together with a permeability organic solvent.

[0053] As water soluble resin containing a univalent cation, as a homopolymer, specifically Sodium polyacrylate, Polymethacrylic acid potassium, polymer lane acid sodium, and polymer lane acid sodium half alkyl ester, Polyvinyl sulfonic-acid sodium, a polystyrene sulfonate potassium, Polly 2-acryloylamino-isobutane sulfonic-acid sodium, A polyvinyl sodium sulfate etc. is mentioned for an acrylic-acid sodium-sodium methacrylate copolymer, a methacrylic-acid potassium-methyl methacrylate copolymer, a styrene sulfonic-acid sodium-vinyl acetate copolymer, etc. as a copolymer. In addition, the water soluble resin containing the univalent cation which can be used for this invention is not limited to what was indicated here, and if it corresponds to this business, all can use it. Moreover, electrolytes, such as a sodium chloride, etc. may be further added for the purpose of adjusting the degree of dissociation of a salt which makes the second ink of this invention promote the solubility of the water soluble resin containing a univalent cation and which adjusts viscosity.

[0054] Each of pure water, such as ion exchange water, ultrafiltration water, Milli Q water, and distilled water, or ultrapure water can be used for the water used for this invention. Moreover, since generating of mold or bacteria can be prevented when carrying out the mothball of the ink constituent if the water which sterilized by UV irradiation or hydrogen-peroxide addition is used, it is suitable.

[0055] It is also possible for an osmosis accelerator to be further included in the first ink of this invention.

[0056] A water-soluble above-mentioned permeability organic solvent can be used for an osmosis accelerator.

[0057] The addition of the permeability organic solvent to the first ink can be added in 0 - 4% of range, when making it into the ink of the long drying time for several seconds or more, and the so-called ***** ink. The drying time can add in 5 - 15% of range in the ink for less than 1 second, and the so-called super-osmosis ink. Moreover, in the case of super-osmosis ink, in order for a permeability organic solvent not to make the water-soluble polysaccharide in ink gel in collaboration with the counter ion of a coloring agent, it is desirable to make the counter ion of a coloring agent into organic amines, such as Monod, such as ammonium, a lithium cation or 2-aminoethanol, 2-(dimethylamino) ethanol, 2-(diethylamino) ethanol, diethanolamine, N-butyl diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol, or tri-isopropanolamine, G, or tree low-grade hydroxy alkylamines.

[0058] ink — further — the need — responding — ink jet record — service water — the assistant generally used in sex ink can also be added.

[0059] As an assistant added if needed, chelating agents, such as hydrotropy agents, such as guanidine acid chloride and halogenation tetra-alkylammonium, an antifungal agent, and EDTA, antiseptics, a rusr-proofer, etc. are mentioned. When using ink for the charged ink jet recording method, the specific resistance modifier chosen from mineral, such as a lithium chloride, a sodium chloride, and an ammonium chloride, is added.

[0060]

[Example]

JON krill 682(trade name, Johnson polymer incorporated company, styrene-acrylic acid resin) 5g, 1.5g of lithium hydroxides, and 73.5g of ultrapure water were mixed as DAINICHI fast yellow GR (trade name, Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd., C.I. pigment yellow 2)20g and a dispersant as a <adjustment of pigment dispersion liquid> (yellow pigment dispersion liquid) coloring agent, it distributed in the colloid mill for 4 hours, and yellow pigment dispersion liquid were adjusted.

[0061] (Magenta pigment dispersion liquid) JON krill 682(trade name, Johnson polymer incorporated company, styrene-acrylic acid resin) 5g, 1.5g of lithium hydroxides, and 73.5g of ultrapure water were mixed as a coloring agent as pink 6G (trade name, Noma chemical-industry incorporated company, C.I. pigment red 81)20g and a dispersant, it distributed in the colloid mill for 4 hours, and Magenta pigment dispersion liquid were adjusted.

[0062] (Cyanogen pigment dispersion liquid) JON krill 682(trade name, Johnson polymer incorporated company, styrene-acrylic acid resin) 5g, 1.5g of lithium hydroxides, and 73.5g of ultrapure water were mixed as a coloring agent as DAINICHI cyanine blue B(trade name, Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd., C.I. pigment blue 15)20g and a dispersant, it distributed in the colloid mill for 4 hours, and cyanogen pigment dispersion liquid were adjusted.

[0063] MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) is filled up with ink as a printer of the <evaluation approach> (monochrome quality of printed character) ink jet recording method, and he is Xerox as a neutral regular paper. - He is Xerox as EPP (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) and recycled paper as P, Xerox -4024 (all are a trade name and the Fuji Xerox, Inc. make), and an acid regular paper. - It printed to R (a trade name, Fuji Xerox, Inc. make) and ***** (a trade name, Honshu Paper Co., Ltd. make). The alphabetic character of ten points was printed in super fine mode, and quality-of-printed-character level was judged from the degree of the blot.

[0064] A decision criterion is as being shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

| 項目 | 評価基準 | |
|--------|-----------|----------------------|
| 単色印字品質 | A 特に良好 | 5 種の用紙すべてで滲みがない |
| | B 良好 | いずれか 4 種の用紙で滲みがない |
| | C 限度内 | いずれか 1 種の用紙のみで滲みがない |
| | NG 不可 | 5 種の用紙すべてで滲みがある |
| 混色ブリード | A 特に良好 | 5 種の用紙すべてで黒インクの滲みがない |
| | B 良好 | いずれか 4 種の用紙で滲みがない |
| | C 限度内 | いずれか 1 種の用紙のみで滲みがない |
| | NG 不可 | 5 種の用紙すべてで滲みがある |

[0066] (Color mixture bleeding) MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) is filled up with ink as a printer of an ink jet recording method, and he is Xerox as a regular paper. - He is Xerox as P, Xerox -4024 (all are a trade name and the Fuji Xerox, Inc. make), and recycled paper. - It printed to R (a trade name, Fuji Xerox, Inc. make) and ***** (a trade name, Honshu Paper Co., Ltd. make). The alphabetic character of black ink was printed in super fine mode on solid printing of a color, and quality-of-printed-character level was judged from the degree of a blot of black ink. A decision criterion is as being shown in Table 1.

[0067] <Preparation of an ink set> (example 1)

It is Polygalacturon of a pectic acid as water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group in 50g of adjustment ultrapure water of the first ink. acid, Potassium It dissolved mixing and stirring aminomethyl propanol 2g, in order to promote the dissolution of salt(Sigma Chemical, catalog number P7276)0.3g and a pectic acid. Then, glycerol 10g and diethylene-glycol 5g were dissolved as a moisturizer, and it distributed, adding and stirring carbon black dispersion-liquid #0542 (trade name, product made from country coloring matter, coloring agent concentration 20wt%) 25g as a coloring agent further. In addition, the lithium hydroxide adjusted pH of dispersion liquid to 9 until the whole quantity was furthermore set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the first ink was prepared.

[0068] as the adjustment coloring agent of the second ink — pro — it dissolved, having added glycerol 10g and diethylene-glycol 10g as a moisturizer, having added triethylene glycol monobutyl ether 10g to JIETO yellow 1G (trade name, Zeneka Co. make, C.I. direct yellow 132, coloring agent concentration 7.5wt%)40g as a penetrating agent, and stirring. 1g (molecular weight 2,000) of sodium polyacrylate was added as water soluble resin containing a univalent cation, and further, ultrapure water was added until the whole quantity was set to 100g. The sodium hydroxide adjusted pH of a water solution to 9.5. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the second ink was prepared.

[0069] (Example 2) Ink was prepared by the same approach except changing the coloring agent of the second ink into Nippon fast red BB(trade name, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, C.I. direct red 31)3.5g to an example 1.

[0070] (Example 3) Ink was prepared by the same approach except changing the coloring agent of the second ink into kaya raster KOIZU blue GL(trade name, Nippon Kayaku Co., Ltd. make, C.I. direct blue 86)3.5g to an example 1.

[0071] (Example 4)

It is Polygalacturon of a pectic acid as water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group in 50g of adjustment ultrapure water of the first ink. While acid(Sigma Chemical, catalog number P3889)0.6g was added and aqueous ammonia adjusted pH to 9, stirring and the dissolution of

were done. then — as a moisturizer — glycerol 10g and 2-pyrrolidone 10g — dissolving — further — as a coloring agent — direct fast black AB(trade name, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, C.I. direct black 32)2g — in addition, it dissolved, stirring. In addition, aqueous ammonia adjusted pH of a water solution to 9 until the whole quantity was furthermore set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the first ink was prepared.

[0072] The water solution was adjusted adding and stirring 0.6g (molecular weight 3,000) of sodium polystyrene sulfonate as water soluble resin which contains glycerol 15g as a moisturizer and contains triethylene glycol monobutyl ether 3g, tert-pentanol 2g, and a univalent cation in 50g of adjustment ultrapure water of the second ink as a penetrating agent. Stirring 25g of yellow pigment dispersion liquid which contain the DAINICHI fast yellow GR (a trade name, Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd., C.I. pigment yellow 2) in said water solution as a coloring agent over 2 hours, gradually, in addition, the sodium hydroxide adjusted pH of dispersion liquid to 9.5 until the whole quantity was further set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the second ink was prepared.

[0073] It printed about the ink set of examples 1–4, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. Especially for the result, all were in [from fitness] the limit.

[0074] (Example 5) Micro jet C-type which performed processing which gives a functional group to a carbon black front face for duck algin NSPLL(trade name, KIBUN FOOD CHEMIFA CO., LTD. make) 0.3g and a coloring agent by making into an alginic acid the water-soluble polysaccharide which has the carboxyl group of the first ink to an example 1, and was distributed Ink was prepared by the same approach except changing into CW2(trade name, cage ENTO chemical-industry incorporated company make)3g.

[0075] (Example 6) They are LM-104AS(trade name, product made from The Copenhagen Pectin Factory)0.2g, and a coloring agent, using as low methoxy pectin the water-soluble polysaccharide which has the carboxyl group of the first ink to an example 1 Micro jet C-type Ink was prepared by the same approach except changing into CW2(trade name, cage ENTO chemical-industry incorporated company make)3g.

[0076] (Example 7) They are 0.1g and a coloring agent about the pectic-acid addition of the first ink to an example 1 Micro jet C-type Ink was prepared by the same approach except changing into CW2(trade name, cage ENTO chemical-industry incorporated company make)3g.

[0077] It printed about the ink set of examples 5–7, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. Especially in the result, when the water-soluble polysaccharide in which all are in [from fitness] a limit and have a carboxyl group was alginic acids or pectin, all have prepared the desirable ink set to the requirements for the ink of this invention. A result is collectively shown in Table 2.

[0078] (Example 8)

It is Polygalacturon of a pectic acid as water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group in 50g of adjustment ultrapure water of the first ink. While acid(Sigma Chemical, catalog number P3889)0.7g was added and aqueous ammonia adjusted pH to 9, stirring and the dissolution of were done. then — as a moisturizer — glycerol 10g and 2-pyrrolidone 10g — dissolving — further — as a coloring agent — direct fast black AB(trade name, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, C.I. direct black 32)2g — in addition, it dissolved, stirring. In addition, aqueous ammonia adjusted pH of a water solution to 9 until the whole quantity was furthermore set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the first ink was prepared.

[0079] 50g of adjustment ultrapure water of the second ink — as a coloring agent — kaya raster KOIZU blue GL(trade name, Nippon Kayaku Co., Ltd., C.I. direct blue 86)3.5g — in addition, it dissolved, stirring. Furthermore, it dissolved, having added glycerol 10g and diethylene-glycol 10g

as a moisturizer, having added triethylene glycol monobutyl ether 10g as a penetrating agent, and stirring. 1.2g (molecular weight 2,000) of polyvinyl sodium sulfates was added as water soluble resin containing a univalent cation, and further, ultrapure water was added until the whole quantity was set to 100g. The sodium hydroxide adjusted pH of a water solution to 9.5. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the second ink was prepared.

[0080] (Example 9) Ink was prepared by the same approach except changing the coloring agent of the first ink into Nigrosine NB(trade name, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, C.I. acid black 2)2g, and changing the coloring agent of the second ink into Nippon fast red BB(trade name, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, C.I. direct red 31)3.5g to an example 8.

[0081] It printed about the ink set of examples 8 and 9, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. It was in [from fitness] the limit, and each result has prepared the desirable ink set to the requirements for the ink of this invention, even if the coloring agent of the first ink or the second ink was a color. A result is collectively shown in Table 2.

[0082] (Example 10)

It prepared like the first ink of the adjustment example 5 of the first ink.

[0083] The water solution was adjusted adding and stirring 0.6g (molecular weight 3,000) of sodium polystyrene sulfonate as water soluble resin which contains glycerol 15g as a moisturizer and contains triethylene glycol monobutyl ether 3g, tert-pentanol 2g, and a univalent cation in 50g of adjustment ultrapure water of the second ink as a penetrating agent. Stirring 25g of Magenta pigment dispersion liquid which contain pink 6G (a trade name, Noma chemical-industry incorporated company, C.I. pigment red 81) in said water solution as a coloring agent over 2 hours, gradually, in addition, the sodium hydroxide adjusted pH of dispersion liquid to 9.5 until the whole quantity was further set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the second ink was prepared.

[0084] (Example 11) Ink was prepared by the same approach except using the cyanogen pigment dispersion liquid which contain the DAINICHI cyanine blue B (a trade name, Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd., C.I. pigment blue 15) in the coloring agent of the second ink to an example 10.

[0085] It printed about the ink set of examples 10 and 11, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. Especially the result has prepared the desirable ink set to the requirements for the ink of this invention, even if all were good and the coloring agent of the first ink or the second ink was a pigment. A result is collectively shown in Table 2.

[0086] (Example 12)

Ink was prepared by the same approach to the adjustment example 1 of the first ink except changing a moisturizer into glycerol 15g from glycerol 10g and diethylene-glycol 5g.

[0087] Ink was prepared by the same approach to the adjustment example 1 of the second ink except changing a moisturizer into glycerol 20g from glycerol 10g and diethylene-glycol 10g.

[0088] (Example 13) Ink was prepared by the same approach to the example 12 except changing a moisturizer into glycerol 10g and 10g of ureas.

[0089] (Example 14) Ink was prepared by the same approach to the example 12 except changing a moisturizer into glycerol 10g, maltitol 5g, and maltose 5g.

[0090] It printed about the ink set of examples 12-14, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. Especially the result has prepared the desirable ink set to the requirements for the ink of this invention by choosing out of a water-soluble organic solvent with all being in [from fitness] a limit and smaller [all] moisturizer than pure water vapor pressure, a urea derivative, and a saccharide. A result is collectively shown in Table 2.

[0091] (Example 15)

It prepared like the first ink of the adjustment example 5 of the first ink.

[0092] as the adjustment coloring agent of the second ink — pro — it dissolved, having added glycerol 10g and diethylene-glycol 10g as a moisturizer, having added tert-pentanol 5g to JIETO yellow 1G (trade name, Zeneka Co. make, C.I. direct yellow 132, coloring agent concentration 7.5wt%) 40g as a penetrating agent, and stirring. Polymer lane acid sodium (molecular weight 3,000) 0.6g was added as water soluble resin containing a univalent cation, and further, ultrapure water was added until the whole quantity was set to 100g. The sodium hydroxide adjusted pH of a water solution to 9.5. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the second ink was prepared.

[0093] (Example 16) Ink was prepared by the same approach to the example 15 except changing a penetrating agent into 1,5-pentanediol 15g.

[0094] It printed about the ink set of examples 15 and 16, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. All were good from fitness, and especially the result has prepared the desirable ink set to the requirements for the ink of this invention, when penetrating agents were either low-grade monochrome and polyols, monochrome and polyglycol ether. A result is collectively shown in Table 2.

[0095] (Example 17)

It prepared like the first ink of the adjustment example 5 of the first ink.

[0096] To the adjustment example 1 of the second ink, triethylene glycol monobutyl ether 10g of a penetrating agent was reduced to 5g, and ink was prepared by the same approach except adding SAFI Norian 465 (trade name and air products – and made in – Chemicals) 0.8g as an Nonion nature surfactant further.

[0097] (Example 18) Ink was prepared by the same approach to the example 17 except changing to Nissan Nonion NS-212(trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 1% as an Nonion nature surfactant.

[0098] It printed about the ink set of examples 17 and 18, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. Especially the result has prepared the desirable ink set to the requirements for the ink of this invention, even if all are good from fitness and added the Nonion nature surfactant further in the second ink. A result is collectively shown in Table 2.

[0099] (Example 19) The water solution was prepared as a coloring agent direct fast black D (trade name, Nippon Kayaku Co., Ltd. make, C.I. direct black 17) 10%, the hydrochloric acid was dropped, and the color was settled. Centrifugal separation of the color which precipitated was carried out, and it dissolved in 100g of 1% solutions of lithium hydroxides. The C.I. direct black 17 which repeated the process which a hydrochloric acid is added [process] to this solution and settles a color, and the process dissolved in a lithium-hydroxide water solution 3 times, and lithiated the counter ion was obtained.

[0100] It is Polygalacturon of a pectic acid as water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group in 30g of adjustment ultrapure water of the first ink. acid(Sigma Chemical, catalog number P3889)0.7g was added, in order to promote the dissolution of a pectic acid, 0.05g of lithium hydroxides was mixed, and it dissolved, stirring. Then, tert-pentanol 6g was added as glycerol 10g and a penetrating agent as a moisturizer, and the resin water solution was prepared. It dissolved having added 6g of C.I. direct blacks 17 which lithiated to 40g of ultrapure water, and stirring them, and the color water solution was created. The color water solution was poured on the resin water solution for 30 minutes, and in addition, it dissolved gradually, stirring. In addition, the lithium hydroxide adjusted pH of a water solution to 9.5 until the whole quantity was furthermore set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the first ink was prepared.

[0101] It prepared like the second ink of the adjustment example 1 of the second ink.

[0102] (Example 20)

It is Polygalacturon of a pectic acid as water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group in 30g of adjustment ultrapure water of the first ink. acid(Sigma Chemical, catalog number P3889)0.7g was added, in order to promote the dissolution of a pectic acid, 0.05g of lithium hydroxides was mixed, and it dissolved, stirring. Then, tert-pentanol 6g was added as glycerol 10g and a penetrating agent as a moisturizer, and the resin water solution was prepared. It is micro jet C-type of carbon black as a coloring agent in 40g of ultrapure water. Pigment dispersion liquid were prepared adding and stirring CW2(trade name, cage ENTO chemical-industry incorporated company make)6g and 0.05g of lithium hydroxides. Pigment dispersion liquid were applied to the resin water solution for 2 hours, and in addition, it distributed gradually, stirring. In addition, the lithium hydroxide adjusted pH of dispersion liquid to 9.5 until the whole quantity was furthermore set to 100g in ultrapure water. After stirring this solution for 2 hours, it filtered with the mesh filter made from stainless steel of about 5 micrometers of apertures, and the first ink was prepared.

[0103] It prepared like the second ink of the adjustment example 1 of the second ink.

[0104] It printed about the ink set of examples 19 and 20, using MJ-930C (a trade name, Seiko Epson, Inc. make) as a printer of an ink jet recording method, and the level of the color mixture bleeding between the monochrome quality of printed character of the first ink, the first ink, and the second ink was judged. All were good from fitness, and especially the result added the penetrating agent further in the first ink, and has prepared the ink set desirable to the requirements for the ink of this invention also as the so-called super-osmosis ink. A result is collectively shown in Table 2.

[0105] It prepared by the same approach except changing the sodium polyacrylate of the second ink of the <example of comparison> (example 1 of comparison) example 1 into magnesium nitrate 6 hydrate.

[0106] (Example 2 of a comparison) It prepared by the same approach except changing the sodium polystyrene sulfonate of the second ink of an example 4 into magnesium nitrate 6 hydrate.

[0107] The ink of the examples 1 and 2 of a comparison adds the water-soluble salts which contain a multivalent cation instead of the water soluble resin containing a univalent cation. The sludge with which which ink is presumed to be a coloring agent in the phase which added the magnesium nitrate was generated, and ink was not able to be created.

[0108] The result of the above-mentioned example and the example of a comparison is collectively shown in Table 2.

[0109]

[Table 2]

| | 単色印字品質 | 混色ブリード |
|--------|---------|--------|
| 実施例 1 | B | B |
| 実施例 2 | B | A |
| 実施例 3 | B | A |
| 実施例 4 | C | A |
| 実施例 5 | A | B |
| 実施例 6 | A | B |
| 実施例 7 | A | A |
| 実施例 8 | B | C |
| 実施例 9 | C | B |
| 実施例 10 | A | A |
| 実施例 11 | A | A |
| 実施例 12 | B | C |
| 実施例 13 | A | B |
| 実施例 14 | A | B |
| 実施例 15 | A | B |
| 実施例 16 | A | B |
| 実施例 17 | A | B |
| 実施例 18 | A | A |
| 実施例 19 | B | A |
| 実施例 20 | B | A |
| 比較例 1 | インク調製不可 | — |
| 比較例 2 | インク調製不可 | — |

[0110]

[Effect of the Invention] In the ink jet record approach which was described above and which adheres the liquid ink drop of two or more colors to a record medium, and forms an image by this invention like The first ink which comes at least to contain the water-soluble polysaccharide which has a carboxyl group, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water, The ink set which contains at least the second ink which comes at least to contain a water-soluble permeability organic solvent, the water soluble resin containing a univalent cation, the coloring agent dissolved or distributed in ink, a moisturizer, and water is used. Therefore, it became possible to use many kinds of coloring agents for the ink for preventing color mixture bleeding, and it became possible to offer a monochromatic quality of printed character and the quality of color mixture bleeding with the ink jet record approach which it was compatible and improved.

[Translation done.]